

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

R3

(11)Publication number : 2002-037662
 (43)Date of publication of application : 06.02.2002

(51)Int.CI. C04B 35/26
 H01F 1/00
 H01F 1/34
 H05K 9/00
 // H01Q 17/00

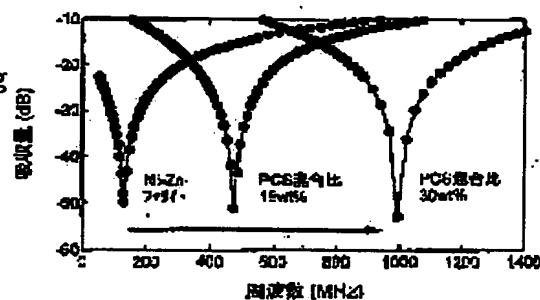
(21)Application number : 2000-227182 (71)Applicant : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY CORP
 (22)Date of filing : 27.07.2000 (72)Inventor : TAKADA JUN
 FUJII TATSUO
 NAKANISHI MAKOTO
 KUSANO YOSHIHIRO

(54) ELECTROMAGNETIC WAVE ABSORBING BODY OF QUASI-STRUCTURAL SiC FERRITE-BASED CERAMIC COMPOSITE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To develop an electromagnetic wave absorbing body which is excellent in fire resistance and durability, and effective in 1–20 GHz band area, by using a novel material.

SOLUTION: The electromagnetic wave absorbing body of a quasi-structural SiC ferrite-based ceramic composite is composed of a spinel ferrite sintering material containing quasi-structural SiC, and possesses matching frequencies to electromagnetic waves between 100 MHz–10 GHz. A spinel ferrite powder is mixed with an infusibilized polycarbosilane 5–30 wt.% based on the ferrite powder weight; or a spinel ferrite powder is mixed with a solvent dissolving and containing polycarbosilane 3–10 wt.% based on the ferrite powder weight, and thereafter a mixture resulted from volatilization of the solvent is infusibilized. The mixed powder produced by either of the above two steps is press-formed, sintered at 900–1,200° C in a nonoxidizing atmosphere, and furthermore burned at 900–1,200° C in an oxidizing atmosphere. By this two-stage heating, quasi-structural SiC is formed in the sintering material.



LEGAL STATUS

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-37662

(P2002-37662A)

(43)公開日 平成14年2月6日(2002.2.6)

(51) Int.Cl.⁷
 C 04 B 35/26
 H 01 F 1/00
 1/34
 H 05 K 9/00
 // H 01 Q 17/00

識別記号

F I
 H 01 F 1/34
 H 05 K 9/00
 H 01 Q 17/00
 C 04 B 35/26
 H 01 F 1/00

N 4 G 01 8
 M 5 E 04 0
 5 E 04 1
 Z 5 E 32 1
 C 5 J 02 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 12 頁)

(21)出願番号 特願2000-227182(P2000-227182)

(22)出願日 平成12年7月27日(2000.7.27)

(71)出願人 396020800
 科学技術振興事業団
 埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72)発明者 高田 潤
 岡山県岡山市清水1-14-10

(72)発明者 藤井 達生
 岡山県岡山市津島中1-2-RF-405

(72)発明者 中西 真
 岡山県岡山市学南町3-3-30 山田コ一
 ポ S-102

(74)代理人 100108671
 弁理士 西 義之

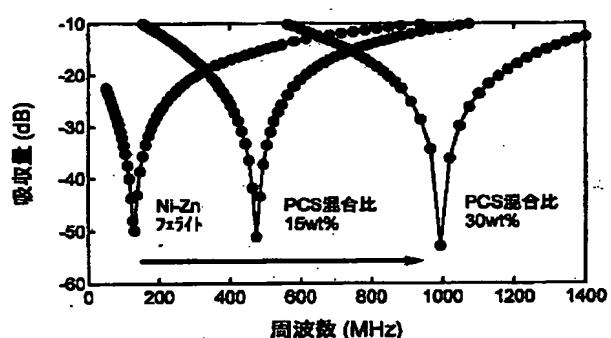
最終頁に続く

(54)【発明の名称】準構造S i C-フェライト系セラミックス複合型電磁波吸収体

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 耐火性および耐久性に優れた1~20GHz帯域で有効な電磁波吸収体を新規材料で開発する。

【解決手段】 準構造S i Cを含有するスピネルフェライト焼結材料からなり、100MHzから10GHzまでの間の電磁波に対して、整合周波数を持つことを特徴とする準構造S i C-フェライト系セラミックス複合型電磁波吸収体。ポリカルボシランに不融化処理を行った後、スピネルフェライト粉末に対して重量比で5~30%混合するか、スピネルフェライト粉末に対して重量比で3~10%のポリカルボシランを溶剤に溶解したものをスピネルフェライト粉末と混合し、溶剤を揮発させた後の混合物を不融化処理した後、混合粉を加圧成形の後、非酸化雰囲気中において900~1200°Cで焼結し、ついで酸化雰囲気中で900~1200°Cで焼成する2段階加熱によって焼結材中に準構造S i Cを形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 準構造SiCを含有するスピネルフェライト焼結材料からなり、100MHzから10GHzまでの間の電磁波に対して、整合周波数を持つことを特徴とする準構造SiC-フェライト系セラミックス複合型電磁波吸収体。

【請求項2】 準構造SiCの体積含有率が2~20%であることを特徴とする請求項1記載の電磁波吸収体。

【請求項3】 ポリカルボシランに不融化処理を行った後、スピネルフェライト粉末に対して重量比で5~30%混合するか、スピネルフェライト粉末に対して重量比で3~10%のポリカルボシランを溶剤に溶解したものをスピネルフェライト粉末と混合し、溶剤を揮発させた後の混合物を不融化処理した後、混合粉を加圧成形の後、非酸化雰囲気において900~1200°Cで焼成し、ついで酸化雰囲気中で900~1200°Cで焼成することによって焼結材中に準構造SiCを形成することを特徴とする請求項1または2記載の電磁波吸収体の製造方法。

【請求項4】 ポリカルボシランに不融化処理を行った後、スピネルフェライト粉末に対して重量比で5~30%混合するか、スピネルフェライト粉末に対して重量比で3~10%のポリカルボシランを溶剤に溶解したものをスピネルフェライト粉末と混合し、溶剤を揮発させた後の混合物を不融化処理した後、混合粉を加圧成形の後、酸化性気体と非酸化性気体の混合気体を用いて酸素分圧制御下において900~1200°Cで焼成することによって焼結材中に準構造SiCを形成することを特徴とする請求項1または2記載の電磁波吸収体の製造方法。

【請求項5】 不融化処理として、200~600°Cで酸化雰囲気において10時間以上加熱処理を行うことを特徴とする請求項3または4記載の電磁波吸収体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、近年、急速に進展する高度情報通信社会での種々の電子デバイスで利用される100MHz~10GHz帯域の電磁波の中で、デバイスを誤動作させる障害電磁波に対して、これを根本的に解決するための、この帯域の電磁波を吸収する電磁波吸収体とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】電磁波吸収体材料としては、スピネルフェライトや結晶性カーボンが知られており、これらとゴムまたは高分子樹脂（ウレタンなど）の混合材料が利用されている。

【0003】スピネルフェライトおよびその混合体はTV帯域である100~約1000MHz(1GHz)の間で有効であるのに対し、カーボンおよびその混合体は

主として約50GHzで吸収特性を示す。また、SiCはFRP型吸収体に用いられ、作成法により10GHzあるいは55GHzで吸収を示すことが報告されている。例えば、特開平4-275403号公報には、フェライトにSiC短纖維やウイスカ等の導電体粒子を容積比で5~30%含有するTV周波帯域で優れた電磁波吸収特性を示す複合焼結材料が開示されている。また、特開平11-335472号公報には、Mn-ZnフェライトまたはNi-Znフェライトと熱伝導性充填剤を含むシリコーンゲル成形シートが開示されている。また、特開平8-51292号公報には、多孔率が40~60%である三次元網目構造の炭化珪素電波吸収体が開示されている。

【0004】本発明者らは、先にポリカルボシラン(PCS)からSiCへの反応と同時にフェライトとの焼結を1000°Cで行うことによってNi-Znフェライトと非晶質SiC複合焼結材を低温合成する方法と得られた複合焼結材はPCSの添加量が増加するにつれて整合周波数が高周波側へ変化し、PCS 30wt%では整合周波数はほぼ1GHzまで増加することを報告した（「Metal Powder Ind. Federation APMI Int. (New Jersey)」, (1999), Vol. 3, pp. 12.11-14、「粉体粉末冶金協会講演概要集」, 222頁, 平成10年度秋季大会, 11月18日~11月20日、「粉体粉末冶金協会講演概要集」, 78頁, 平成11年度秋季大会, 11月9日~11月11日, 「The 1999 International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials」, June 20~24, 1999, Vancouver, 「岡山経済」, '99.12, Vol. 22, No. 263, (1999), pp. 28~35）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】電磁波吸収体として、これまで実際に利用されている材料は、いずれも、スピネルフェライトや炭素とゴムまたは高分子樹脂との複合材であるために、可燃性であり、また耐久性にも問題があり、建材内装材、ビル壁外装材または道路・地下街で設置されるタイルとしての利用は難しい現状であり、耐火性および耐久性に優れた新規材料の開発が全世界の緊急の課題となっている。また、現在、最も緊急な問題となっている1~20GHz帯域で有効な電磁波吸収体は極めて少ない。スピネルフェライト系では吸収帯域に上限があり、最大約1GHzである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、これらの課題を解決すべく、SiC前駆体とスピネルフェライトMFe₂O₄(M:2価の金属元素)を混合後、種々の温度で加熱するなどの作製条件を変化させる研究を重ね、準構造SiCとフェライトのセラミックス複合体物質の合成に成功し、その作製条件によって100MHz程度~10GHz程度までの範囲の周波数で電波吸収特性を示すことを見出し、本発明に到達した。

【0007】すなわち、本発明は、準構造S i Cを含有するスピネルフェライト焼結材料からなり、100MHzから10GHzまでの間の電磁波に対して、整合周波数を持つことを特徴とする準構造S i C-フェライト系セラミックス複合型電磁波吸収体である。

【0008】また、本発明は、準構造S i Cの体積含有率が2~20%であることを特徴とする上記の電磁波吸収体である。

【0009】また、本発明は、ポリカルボシランに不融化処理を行った後、スピネルフェライト粉末に対して重量比で5~30%混合するか、スピネルフェライト粉末に対して重量比で3~10%のポリカルボシランを溶剤に溶解したものをスピネルフェライト粉末と混合し、溶剤を揮発させた後の混合物を不融化処理した後、混合粉を加圧成形の後、非酸化雰囲気中において900~1200°Cで焼結し、ついで酸化雰囲気中で900~1200°Cで焼成することによって焼結材中に準構造S i Cを形成することを特徴とする上記の電磁波吸収体の製造方法である。

【0010】また、本発明は、ポリカルボシランに不融化処理を行った後、スピネルフェライト粉末に対して重量比で5~30%混合するか、スピネルフェライト粉末に対して重量比で3~10%のポリカルボシランを溶剤に溶解したものをスピネルフェライト粉末と混合し、溶剤を揮発させた後の混合物を不融化処理した後、混合粉を加圧成形の後、酸化性気体と非酸化性気体の混合気体を用いて酸素分圧制御下において900~1200°Cで焼成することによって焼結材中に準構造S i Cを形成することを特徴とする上記の電磁波吸収体の製造方法である。

【0011】また、本発明は、不融化処理として、200~600°Cで酸化雰囲気において10時間以上加熱処理を行うことを特徴とする上記の電磁波吸収体の製造方法である。

【0012】フェライトは、 Fe_2O_3 を主成分とする磁性酸化物であり、その化学組成と結晶型は磁気特性を支配する基本的な要素である。結晶型は、 $\text{M}\text{e}^{2+}\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ で表されるスピネル型構造、 $\text{M}^{2+}\text{O}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ で表されるマグネットプランバイト(六方晶)型結晶、 $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ で表されるガーネット型結晶に分類される。ここで、 Me^{2+} は2価の金属元素、 M^{2+} はアルカリ土類金属、Rは3価の希土類イオンを示す。スピネルフェライトは、約200MHzに吸収特性を持ち磁性損失機構型であり、十分高性能で多様な吸収特性を示す製品粉末が簡単に入手可能である。

【0013】また、結晶性S i Cは50~70GHzで吸収特性を持つ誘電損失機構型であり、軽量である。しかし、結晶性S i C-フェライト系の複合材料の吸収特性は1GHz以下である。

【0014】本発明の複合焼結材からなる電磁波吸収体

は、スピネルフェライトのみ、結晶性S i Cのみ、またはこれらの複合焼結材では達成されない領域である1~10GHzの帯域の電磁波吸収体を提供することができたものである。スピネルフェライトと準構造S i Cを複合化することにより、主として磁性損失による電波吸収特性の整合周波数を100MHz~1GHzの間で任意に変化させることができる。また、焼結体の厚みを薄くすることにより別の整合条件が満たされ、主として誘電損失による電波吸収特性が8GHz前後に現れる。よって、準構造S i Cの混合割合および整合厚さを変化させることで、100MHz~10GHzの範囲で連続的に吸収特性を示す電波吸収体を作製できる。

【0015】フェライト粉末とS i C粉末や繊維とを出发原料とする通常の焼結では反応が激しく焼結材を作製できない。本発明の複合焼結材からなる電磁波吸収体の製造方法としては、本発明者が先に開発した低温合成法が好ましい。この方法は、S i Cの前駆体であるポリカルボシラン(PCS)を用い、これをジエチルエーテル等の溶剤で液体状にした後、フェライト粉末と混合し、ゲル化した後に熟処理を施し、PCSからS i Cへの反応と同時にフェライトとの焼結を行うことで複合焼結材材料を作製する方法である。

【0016】本発明の準構造S i C-スピネルフェライト系セラミックス複合焼結材で、1~10GHzに吸収特性を持つものとするためには、PCSの融点は242°Cと非常に低く、準構造S i Cを生成する無機化の際に融解を防ぎ、形状を保持することが必要であり、そのためには原料であるPCS粉末およびスピネルフェライトとの混合粉末を不融化しなければならないことが分かった。この不融化処理には、PCS表面を酸化させS i O₂酸化被膜を形成する熱酸化不融化法とPCS表面に電子線あるいはγ線を当てS i-S i結合をつくり皮膜を形成する電子線不融化法がある。不融化処理の際の酸化皮膜の形成やS i-S i結合の形成が準構造S i Cを形成することによる誘電性の発現には重要である。

【0017】熱酸化不融化法の場合は、酸化雰囲気において、例えば大気中で、200~600°Cの低温で10時間以上の長時間の不融化処理によって、スピネルフェライト粉末混合後の高温の焼結温度でポリカルボシランとスピネルフェライトが完全に反応することを防止し、ポリカルボシランは準構造S i Cとして残り、本発明の磁性損失と誘電損失を併せ持つ電磁波吸収体が得られる。

【0018】PCSの無機化の際には不活性雰囲気が必要とされるが、それによってフェライトの特性は変化する。安定した特性を得るために、アルゴンガスなどの不活性雰囲気下での無機化・焼結の後に酸化雰囲気においての焼成という2段階熱処理を行うか、酸素分圧を制御した雰囲気で一段階で焼結する。

【0019】本発明の準構造S i C-スピネルフェライ

ト系セラミックス複合焼結材で、1～10GHzに吸収特性を持つものとするためには、900～1200°Cで加熱・焼結しなければならない。加熱時間は6時間以上とする。この条件で合成すると、SiCは結晶性でもなく、非結晶（アモルファス）でもなく、その中間の部分的に結晶性を示すSiCが生成する。部分的に結晶性を示すとは、例えば、3次元的には規則性がないが、二次元的に規則性があるような構造である。本件明細書において、このような構造のSiCを「準構造SiC」と呼ぶ。

【0020】加熱温度が900°C未満、また6時間未満では、SiCは非晶質状態にあり、その複合焼結体は、フェライト単独の場合を磁気的に希釈しただけの等しい電波吸収体の特性を示す。もし、SiCとフェライトとの複合焼結材を得るために、加熱温度が1200°Cを超えると、フェライトとSiCが反応して低融点化合物、例えば Fe_2SiO_4 （融点1205°C）が生成するため、フェライトの分解が始まり、フェライトが分解してしまうと複合焼結体が崩れてしまい全く電波吸収体の特性を示さない。焼結時に液相が現れると粒成長が加速され、電磁波吸収特性に悪影響を与える。しかし、その一方で、焼結温度はできるだけ高温の方が良好に焼結し、耐久性が向上する。より好ましい加熱・焼結温度は1000～1100°Cである。

【0021】セラミックス中の原子・イオンの配列が部分的（例えば、二次元的）には規則性があるが、大部分（三次元的）は不規則である中間的結晶構造をもつセラミックスを通常準構造セラミックスという。

【0022】例えば、木質廃材を700～800°Cで焼成すると、二次元的にはハチの巣状の規則正しい炭素配列を示すが、三次元的には炭素の配列は規則性を持たず、これを無配向性乱層炭素と呼ぶ。この部分的不規則構造を準構造と呼ぶ。同じ廃材を高温で焼成すると三次元的に炭素が規則正しく配列した結晶性炭素が得られる。本発明の複合焼結材中に形成される準構造SiCも無配向性乱層炭素と同様な、二次元的には規則性があるが、三次元的には不規則である中間的結晶構造をもつようなどを言う。SiC単体では、準構造はこれまで見いだされていない。

【0023】本発明の製造方法の特徴は、準構造SiCとフェライトの混合量の比の自由度が広がり、準構造SiCの分布の制御も容易であり、ゲル状で成形・加工すれば、シート状、繊維状、バルク状など様々な形態の製品が作製可能であり、かつ低温焼成で合成できる。その上、SiC粉末や繊維の使用よりも格段にコストが下がり、実用化を考えたとき極めて有利である。

【0024】

【発明の実施の形態】原料粉末の複合化の方法としては、第1にPCSのまま低温で不融化処理を行った後、フェライト粉末に対して重量比で5～30%混合する粉

末混合法と、第2にフェライト粉末に対して重量比で3～10%のPCSをジエチルエーテルに溶解しフェライトと混合し、ジエチルエーテルを揮発させた後の混合物を不融化処理する溶液混合法を採用できる。

【0025】不融化処理としては、200～600°Cで酸化雰囲気、例えば大気中において10時間以上熱処理を行う。不融化処理温度によって生成相および電波吸収特性が著しく影響されるので、不融化処理と熱処理を最適化する。200°C未満または10時間未満では、ポリカルボシラン表面に十分な厚さのSiO₂皮膜が形成されない。600°Cを超えるか24時間を超えるとポリカルボシラン全体が酸化され、SiO₂になる。より好ましい不融化処理温度は200～500°C、更に好ましくは200～300°Cである。

【0026】不融化処理後の混合粉を加圧成形の後、900～1200°Cで6時間以上加熱・焼結する。この高温での熱処理は、例えば、二段階の処理とする。すなわち、まずアルゴンまたは窒素（99.99%）などの非酸化雰囲気中でPCSを無機化した後、酸化雰囲気において、焼結のため熱処理をする。より好ましい熱処理温度は両段階とも1000～1100°Cである。

【0027】複合焼結材中の準構造SiCは、直径約30μmの粒子状を呈し、フェライト基地中に比較的均一に分散している。この焼結材の密度はPCS量の増加とともに減少する。複合焼結材の電波吸収特性の整合周波数は、PCS量の増加に伴い高周波側にシフトする。特に、不融化処理を低温で行うと、整合周波数は高周波側に移り、約8GHzまで高くなる。この結果は、従来のスピネルフェライトのスネークの限界を超える値であり、SiCのハイブリッド化による大きな効果である。

【0028】高温での二段階の熱処理に代えて、酸素気体と非酸化性気体の混合気体を用いて、酸素分圧を制御した一段階の熱処理によって、PCSの無機化反応と焼結反応を同時進行させることもできる。例えば、酸素とアルゴンとを混合して酸素分圧を変化させる。PCS5重量%の試料について、O₂：Ar=1：9の酸素比での雰囲気の熱処理によって一段階熱処理で不純物相が存在しない複合焼結電磁波吸収体の作成ができる。この酸素分圧制御一段階熱処理複合焼結材では、複合焼結材の厚さによって整合周波数が約900MHzと約9GHzの二種類の電磁波吸収特性を示す。

【0029】

【実施例】実施例1

粉末混合法を用いて複合焼結材を製造する例を以下に示す。原料はNi-Znフェライト（戸田工業製G1：Ni0.20Zn0.70Cu0.18Fe₂O₄、圧縮密度3.18g/cm³、平均粒子径1.33mm）とシリコン系セラミックスの作製に前駆体として用いられるプレカーサーポリマーである市販ポリカルボシラン（日本カーボン製、密度1.10、融点242°C、数平均分子量：GP

C示唆屈折率／ポリスチレン換算1370、GPC紫外吸収／ポリスチレン換算2330）を用いた。

【0030】PCSを粉末のまま、不融化処理として、500°Cで大気中において10時間熱処理を行った後、フェライト粉末に対して重量比で5～30%混合した不融化処理後の混合粉を加圧成形の後、アルゴン雰囲気において1000°Cで6時間焼成した。

【0031】この段階で電波吸収特性測定用に、一部の試料を外径7mm、内径3mmの中空円筒状に超音波加工機で成形した。その後、大気中において1000°Cで6時間熱処理を行った。

【0032】得られた試料は、粉末X線回折測定（Cu-K α 線）により生成相を同定した。また、走査型電子顕微鏡を用いて組織の観察を行い、EPMAにより元素分析を行った。50MHz～10GHzにおける複素比透磁率（ μ' 、 μ'' ）および複素比誘電率（ ϵ' 、 ϵ'' ）をベクトルネットワークアナライザ（HP社製、HP8720D）により測定した。得られた材料定数を用いて、厚さを変化させた試料の吸収特性を理論計算により求めた。

【0033】アルゴン雰囲気における非酸素熱処理後および大気中における熱処理後の生成相を確認したX線回折測定の結果、アルゴン雰囲気下での焼成後においては、フェライトの他にSiO₂、Zn₂SiO₄およびZnOのピークが認められた。

【0034】その後の大気中においての焼成により、ZnOのピークはほぼ消失し、Zn₂SiO₄のピーク強度も低下し、主要相としてフェライトとSiO₂のピークが認められた。SiO₂に起因するピークの強度はPCSの添加量が増加するにつれて相対的に増加する。また、結晶性SiCに起因するピークはアルゴン雰囲気での焼成後、大気中においての焼成後とも認められなかった。

【0035】これは、通常のSiC織維はPCSを不活性雰囲気中において1400～1600°Cで焼成して結晶性のSiCとなるのに対して、本実施例では、焼成温度が1000°Cであるため結晶化まで至らなかったと考えられる。

【0036】これらの試料のSEM観察を行った。図1は、PCSを5wt%混合した複合焼結材の断面を示す写真である。EPMAによる分析により、白く見える領域にSiが含まれていることが確認できることから、PCSに起因する粒子であると判断できる。この粒子は、中心部分とそれを包む外殻部の二層構造になっている。さらに、外殻部には酸素が、中心部には炭素が存在することが明らかとなった。この結果とX線回折測定の結果を考え合わせると、中心部は準構造SiC、外殻部はSiO₂酸化被膜になっていると推測できる。

【0037】また、アルゴン雰囲気中の焼成後にX線回折で認められたZn₂SiO₄はPCSの酸化被膜で

ある外殻部とフェライトとの界面で生成したものであり、大気中においての焼成で再びフェライトとSiO₂に戻ったと考えられる。

【0038】これらの試料の材料定数（複素透磁率、複素誘電率）を測定し、吸収量（dB）を計算した結果を従来例のNi-Znフェライトと比較して図2に示す。これより、PCSの混合量の増加に伴い、整合周波数は高周波側に変化することが明らかになった。また、-20dB以下の吸収を示す周波数領域の幅はほとんど変化していないことが分かる。

【0039】この実施例のPCS混合比と複素誘電率（実数部）の周波数依存性との関係、複素誘電率（虚数部）の周波数依存性との関係、複素透磁率（実数部）の周波数依存性との関係、複素透磁率（虚数部）の周波数依存性との関係を、従来例のNi-Znフェライトと比較してそれぞれ図3～6に示す。実際、誘電率の周波数依存性を見てみると、吸収が見られる周波数領域で分散が認められず、磁性損失による吸収であると推測される。

【0040】実施例2

溶液混合法を用いて複合焼結材を製造する例を以下に示す。フェライト粉末に対して重量比で3～10%のPCSをジエチルエーテルに溶解しフェライトと混合し、ジエチルエーテルを揮発させた後の混合物を不融化処理した。不融化処理条件およびプレス成形以後の工程は実施例1と同じである。

【0041】PCSを5wt%溶液混合した複合焼結材では、図1で見られるような明確な粒子は観察できなかった。EPMAによる分析の結果、粒界付近にSiが含まれていることが確認できることから、PCSに起因する化合物が非常に微細に分散していることが推測される。

【0042】次に、図7に実施例1および実施例2のPCS混合比とかさ密度の関係を示す。原料のPCSは、無機化の過程でCH₄やH₂等を放出するため準構造SiCとしての重量比は小さくなること、および β -SiC焼結材の密度が3.1であることを考えると、この結果は非常に小さいものと言える。このことから、作製した複合焼結材は、緻密ではなく空孔や空隙を含んでいることが推測される。実際、図1の組織写真においても白色粒子の周辺には空隙が生じている様子が観察され、フェライトとSiO₂酸化被膜の界面で空孔や空隙が生じていることが確認できる。

【0043】実施例1および実施例2の混合方法の違いにより密度の低下の様子が異なっているが、溶液混合法の場合、粒界に分散していて界面の表面積が粒子混合法の試料よりも広いためと推測される。溶液混合法の場合、フェライトに対するPCSの重量比は10%までしか焼結材が作製できず、10%以上では形状を維持できない。

【0044】PCSの混合量と整合周波数の関係を図8に示す。これより、PCSの混合量が増加するに従い、PCSの混合量が約30wt%までほぼ直線的に整合周波数が高周波側へ変化していることが分かる。実施例1の粉末混合法による試料では、PCS混合比30wt%で整合周波数はほぼ1GHzまで高くなった。PCS混合比が30wt%を超えると極端に焼結が難しくなる。

【0045】さらに、実施例1および実施例2の混合方法の違いにより整合周波数の変化の大きさが異なることが明らかになった。例えば、粉末混合法による試料では、PCS混合比25wt%で約800MHzまで変化するのに対して、溶液混合法による試料では、7wt%で800MHzまで変化する。このことから、混合方法の違いによる準構造SiC粒子の分散状況の違いによっても電磁波吸収特性が異なる。

【0046】整合周波数をかさ密度で整理したグラフを図9に示す。これによると、かさ密度と整合周波数の間にはよい相関が認められる。分散した準構造SiCの誘電性が本質的に効いているだけではなく、分散状況の違いがもたらす空孔・空隙密度の違いも影響していると考えられる。

【0047】次に、PCS混合量と整合厚さの関係を図10に示す。整合厚さは、PCS20wt%添加までは直線的に増加し、それ以上ではほぼ一定値をとることが明らかになった。整合厚さに関しては、混合方法によって大きな違いは認められない。

【0048】実施例3

実施例2と同様の方法で焼結材を製造した。ただし、PCS5wt%を溶液混合し、200°Cで24時間不融化処理を行った。得られた焼結材の電磁波吸収特性、複素比誘電率および複素比透磁率をそれぞれ図11～13に示す。厚さ7.9mmのとき840MHz付近で吸収が認められ、厚さ3.0mmのときに8.4GHz付近で吸収が認められた。複素比誘電率および複素比透磁率の周波数依存性より、840MHz付近の吸収は磁性損失によるものであり、8.4GHz付近の吸収は誘電損失によるものと考えられる。

【0049】実施例4

実施例1と同様に原料粉末を混合した。ただし、不融化処理としては、240°Cで大気中において12時間熱処理を行った。不融化処理後の混合粉末を加圧成形の後、アルゴンと酸素（各9.99%）の混合気体を用いて酸素分圧制御下において1000°Cで6時間焼結した。酸素分圧としては、アルゴンと酸素のそれぞれの流量を制御し、その流量比が分圧比になると仮定した。電波吸収特性の測定は実施例1と同様に行った。

【0050】酸素分圧制御下での熱処理後の生成相を確認したX線回折測定の結果は、アルゴンのみの雰囲気下での焼成後においてはフェライトの他にZn₂SiO₄、SiO₂およびZnOのピークが認められる。し

かし、酸素分圧0.1気圧の場合には、フェライト以外にほとんどピークが認められない。酸素分圧を0.5気圧まで増やしても、基本的にはX線回折パターンに変化はなく、極く微量の不純物に起因すると考えられるピークが認められるだけである。酸素1気圧下では、再びZn₂SiO₄のピークが見られ、さらに、Fe₂O₃のピークも出現した。

【0051】X線回折の結果からは、酸素分圧が0.1～0.5気圧の範囲では界面での反応が抑えられていると考えられる。また、酸素分圧にかかわらず結晶性SiCに起因するピークは認められなかった。これは、焼成温度が1000°Cであるため結晶化まで至らなかつたためと考えられる。

【0052】この実施例4の複素比透磁率、複素比誘電率をそれぞれ図14、15に示し、それらを用いて吸収量(dB)を計算した結果を図16に示す。図に示しているデータは、酸素分圧が0.1気圧の雰囲気下において1000°Cで6時間熱処理した試料のものである。図16より、厚さ9.9mmのとき830MHz付近で吸収が見られ、厚さ18mmのときに8.4GHz付近に吸収が認められた。図14、図15の周波数分散より、830MHz付近と8.4GHz付近の吸収は、それぞれ磁性損失、誘電損失による吸収であると判断できる。

【0053】一段の熱処理で実施例1、2とほぼ同等の電磁波吸収特性を示す複合焼結材の作製に成功した。X線回折の結果からは界面での反応が抑制されていることが示唆されたが、吸収特性の結果からはPCSは内部まで酸化されることなく誘電性が発現していることが明らかとなった。

【0054】酸素分圧と整合周波数の関係を図17に示す。○は主として磁性損失に由来する整合周波数、●は主として誘電損失に由来する整合周波数を表す。アルゴンのみの場合はこれまで明らかにしてきた通り吸収が認められなかった。酸素分圧0.05～0.5気圧の範囲では800MHz付近の低周波側と8GHz付近の高周波側の2つの吸収が認められた。また、酸素1気圧中では約850MHzの吸収のみが観測された。酸素分圧0.05～0.5気圧の範囲では整合周波数は低周波数側、高周波数側とともにほとんど酸素分圧依存性は認められない。このことから、整合周波数の制御には不融化処理条件が非常に重要であることが明らかである。このように、酸素分圧制御下での一段の熱処理で、二段熱処理とほとんど同等の磁性損失と誘電損失を併せもつ電磁波吸収体が得られた。

【0055】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の新規な複合焼結材料からなる電磁波吸収体は、従来の電磁波吸収体では実現困難であった100MHzから10GHzまでの間の電磁波に対して整合周波数をもつ画期的なものであり、また耐火性および耐候性に優れており、建材内

装材、ビル壁外装材または道路・地下街で設置される電磁波吸収体タイル等への広範な応用に適応できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の電磁波吸収体において、PCSを5wt%混合した焼結体断面のSEM像を示す図面代用写真である。

【図2】実施例1の電磁波吸収体において、PCS混合比を変化させた場合の電磁波吸収特性を示すグラフである。

【図3】実施例1の電磁波吸収体において、複素誘電率(実数部)の周波数依存性とPCS混合比の関係を示すグラフである。

【図4】実施例1の電磁波吸収体において、複素誘電率(虚数部)の周波数依存性とPCS混合比の関係を示すグラフである。

【図5】実施例1の電磁波吸収体において、複素透磁率(実数部)の周波数依存性とPCS混合比の関係を示すグラフである。

【図6】実施例1の電磁波吸収体において、複素透磁率(虚数部)の周波数依存性とPCS混合比の関係を示すグラフである。

【図7】実施例1および2の電磁波吸収体において、複合焼結体のかさ密度とPCS混合比の関係を示すグラフである。

【図8】実施例1および2の電磁波吸収体において、整合周波数とPCS混合比の関係を示すグラフである。

【図9】実施例1および2の電磁波吸収体において、整合周波数とかさ密度の関係を示すグラフである。

である。

【図10】実施例1および2の電磁波吸収体において、整合厚さとPCS混合比の関係を示すグラフである。

【図11】実施例3の複合焼結体(PCS 5wt%)の電磁波吸収特性を示すグラフである。

【図12】実施例3の複合焼結体(PCS 5wt%)の複素誘電率の周波数依存性を示すグラフである。

【図13】実施例3の複合焼結体(PCS 5wt%)の複素透磁率の周波数依存性を示すグラフである。

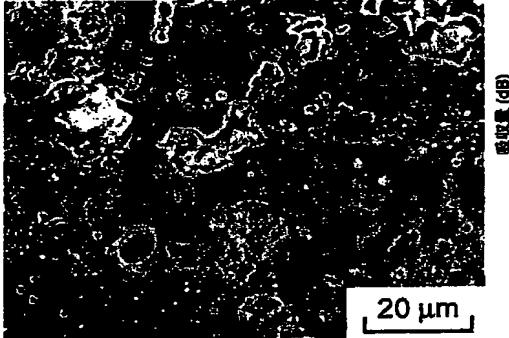
【図14】実施例4の複合焼結体(PCS 5wt%)の複素透磁率の周波数依存性を示すグラフである。

【図15】実施例4の複合焼結体(PCS 5wt%)の複素誘電率の周波数依存性を示すグラフである。

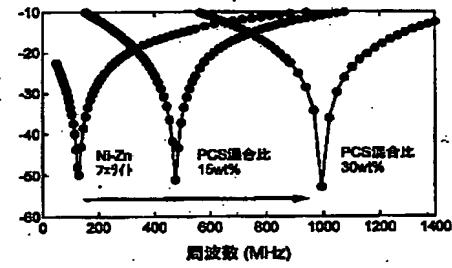
【図16】実施例4の複合焼結体(PCS 5wt%)の電磁波吸収特性を示すグラフである。

【図17】実施例4の複合焼結体(PCS 5wt%)の整合周波数と熱処理時の酸素分圧の関係を示すグラフである。

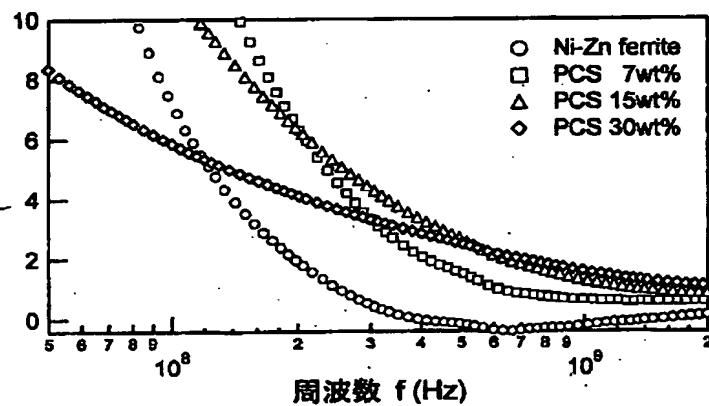
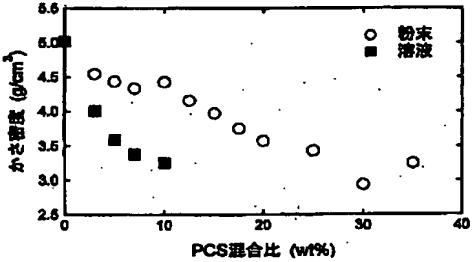
【図1】



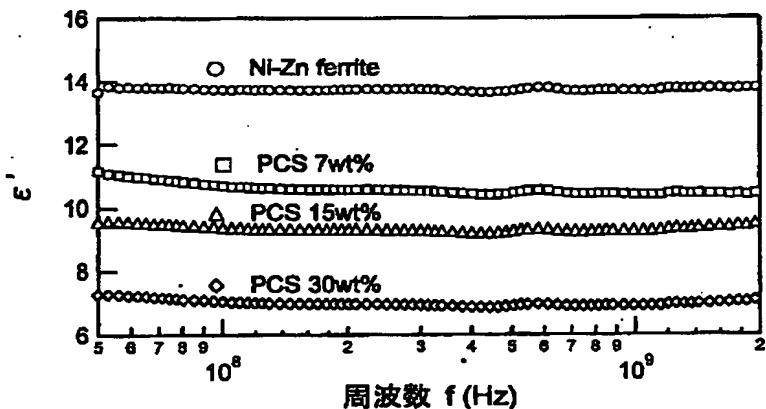
【図2】



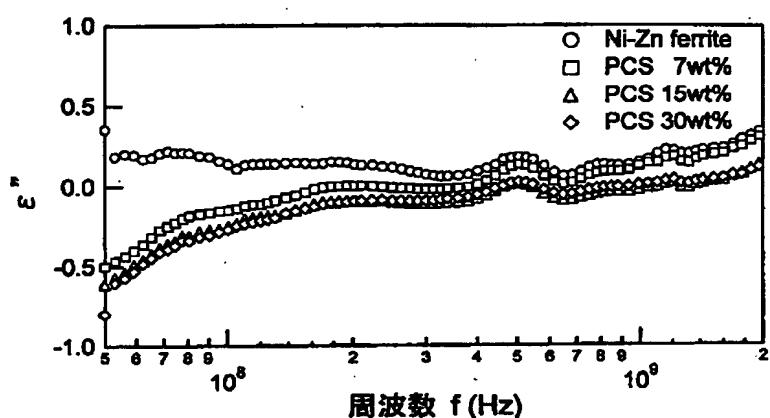
【図7】



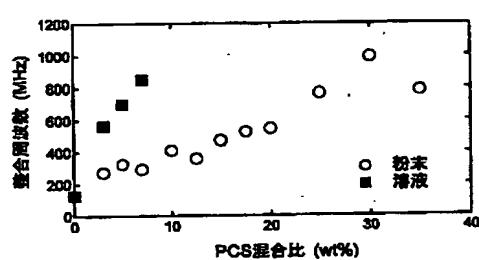
【図3】



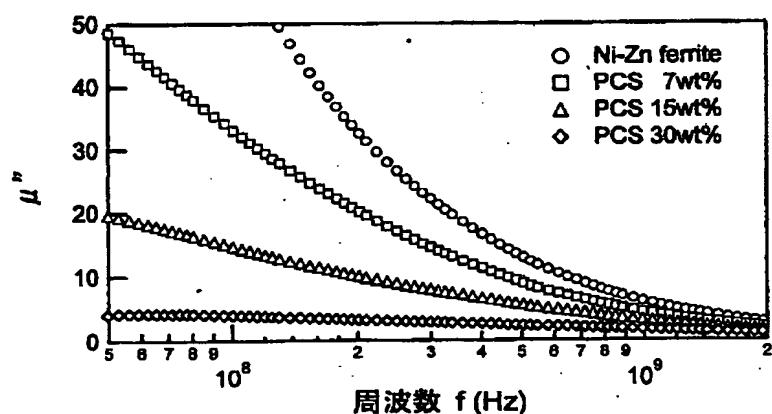
【図4】



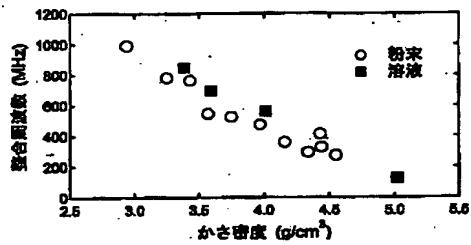
【図8】



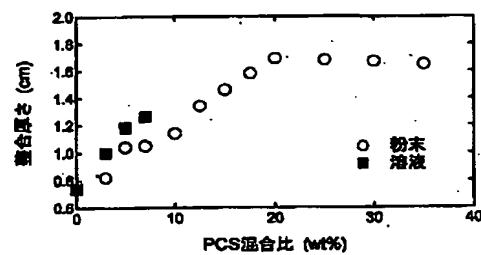
【図6】



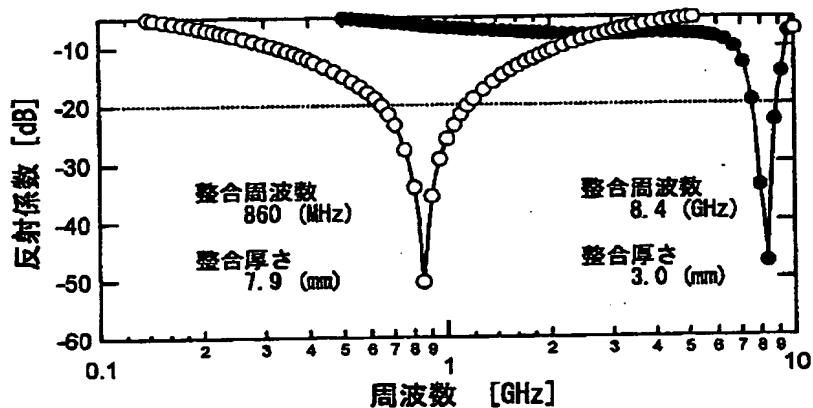
【図9】



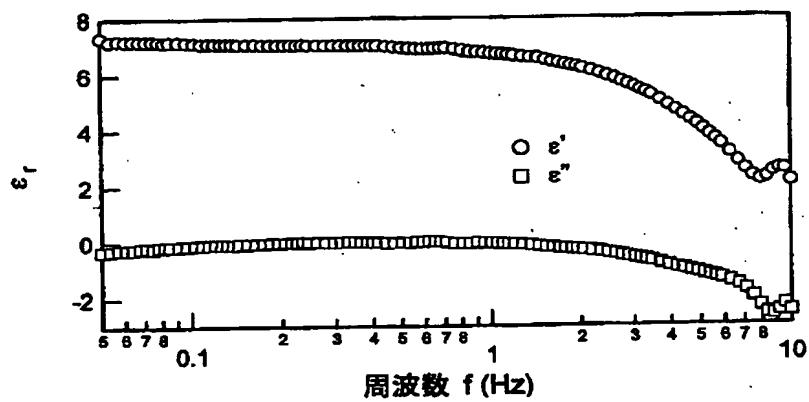
【図10】



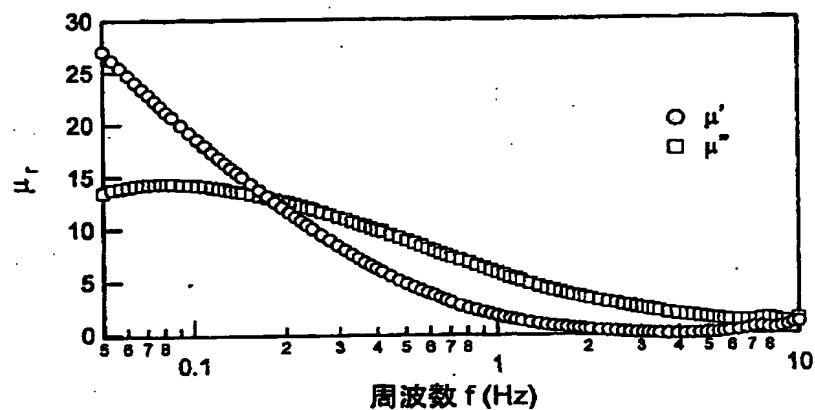
【図11】



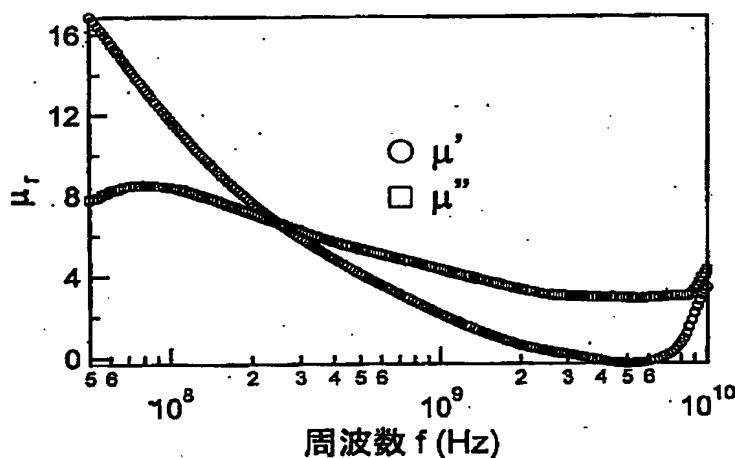
【図12】



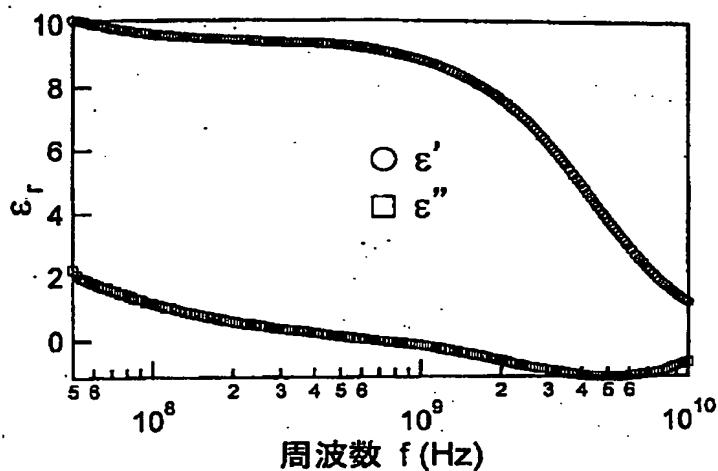
【図13】



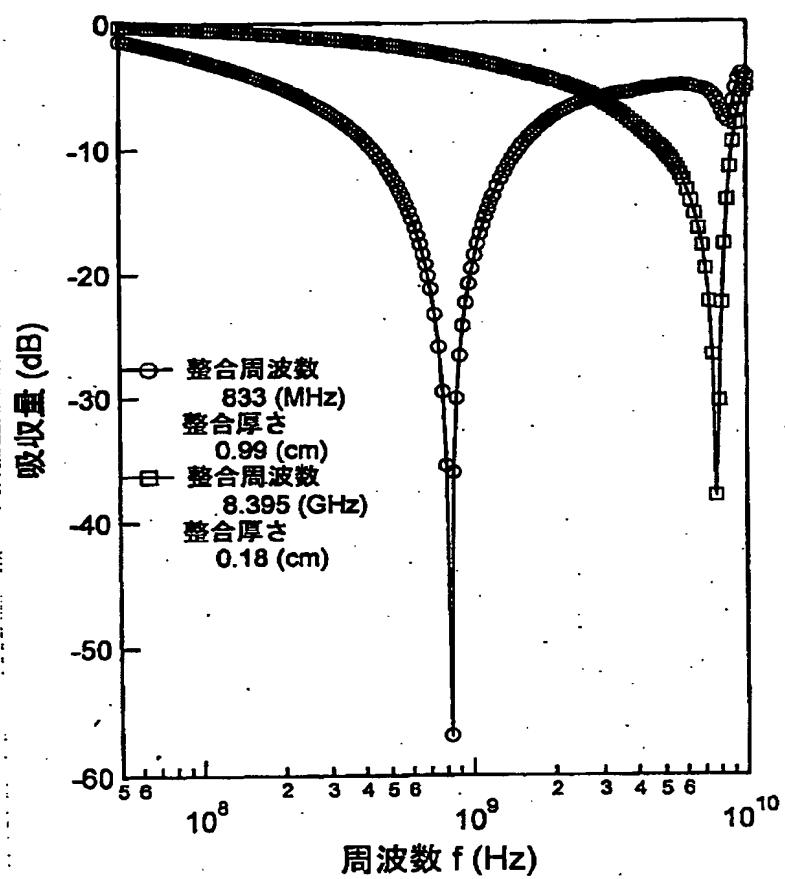
【図14】



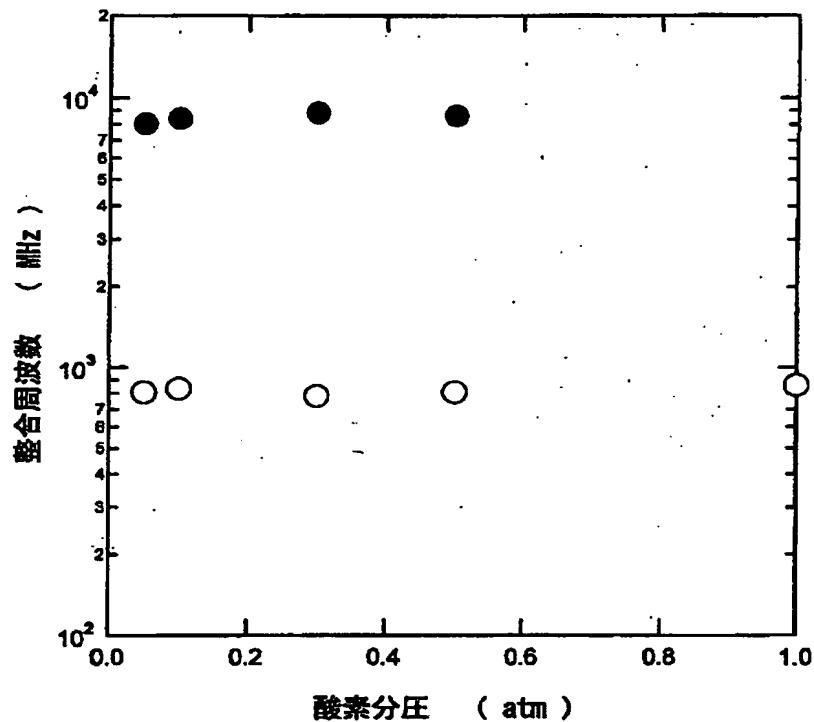
【図15】



【図16】



【図17】



フロントページの続き

(72)発明者 草野 圭弘

岡山県岡山市福富西3-8-16 サニーベ
スト B-201

Fターム(参考) 4G018 AA23 AA25 AA31 AA39 AB02
AC13 AC17
5E040 AB03 AC05 CA13 HB03 HB11
NN02 NN18
5E041 AB14 AC05 CA08 CA10 HB03
HB11 NN02 NN18
5E321 AA44 BB31 BB51 BB53 GG05
GG07 GG11 GH10
5J020 EA02